

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147533

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. C23C 16/505
C01B 31/02
C23C 16/26

(21)Application number : 2002-280337 (71)Applicant : HANYANG HAK WON CO LTD
(22)Date of filing : 26.09.2002 (72)Inventor : JIN PYO HONG
CHAE OK KIM
HYOUNG JOO YOON
HO SUCK KANG

(30)Priority

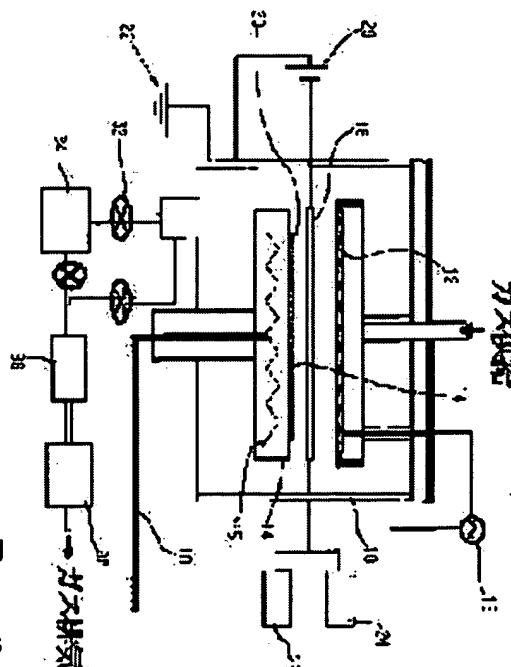
Priority number : 2001 200160349 Priority date : 28.09.2001 Priority country : KR

(54) PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION APPARATUS AND METHOD OF PRODUCING CARBON NANOTUBE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma enhanced chemical vapor deposition apparatus that grows a carbon nanotube on a substrate at a temperature of about 600°C or lower and that enhances vertical orientation of the growing nanotube as well as adjusting its diameter and length, and also to provide a method of producing carbon nanotube using this apparatus.

SOLUTION: The present invention provides a plasma enhanced chemical vapor deposition apparatus wherein a grid is positioned between a gas supply section serving as an upper electrode and a substrate holder serving as a lower electrode, to change an electric field in a process



chamber and increase a relative number of reactive fine particles. This apparatus enables the deposition process to be performed at lower temperatures compared with a conventional apparatus. By applying a voltage to the grid, a structural characteristic of a material growing on the substrate can be adjusted, and by employing a position adjustment section for adjusting position and an inclination of the grid, properties of the growing material can be adjusted. The invention also provides a method of producing the carbon nanotube using this vapor deposition apparatus.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 2 3 C 16/505		C 2 3 C 16/505	4 G 1 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	

審査請求 有 請求項の数22 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-280337(P2002-280337)
(22) 出願日 平成14年9月26日 (2002.9.26)
(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 6 0 3 4 9
(32) 優先日 平成13年9月28日 (2001.9.28)
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 502349575
学校法人漢陽学院
大韓民国ソウル市城東区杏堂洞17
(72) 発明者 洪 鎮杓
大韓民国ソウル市城東区杏堂洞317-40
杏堂デリームアパート116-102号
(72) 発明者 金 彩玉
大韓民国京畿道城南市盆唐区二梅洞141
アルムマウル豊林アパート505-1503号
(74) 代理人 100086128
弁理士 小林 正明

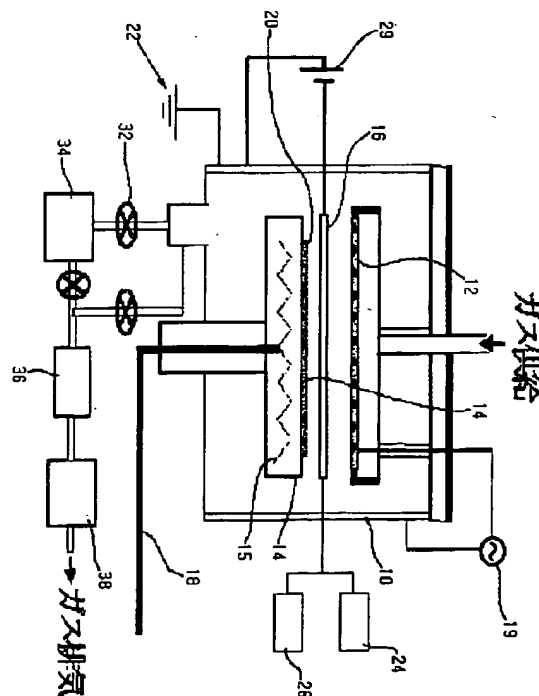
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ化学気相蒸着装置及びこれを用いた炭素ナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 基板上に炭素ナノチューブを約600℃以下の低温において成長させ、成長した炭素ナノチューブの垂直配向性を向上させると共にその直径と長さを調節できるプラズマ化学気相蒸着装置の提供、及び該装置を用いた炭素ナノチューブの製造方法を提供するにある。

【構成】 上部電極のガス供給部と下部電極の基板ホルダとの間にグリッドを配置して工程チャンバー内の電気場を変化させ反応微粒子の相対的な数を増加させ得るプラズマ化学気相蒸着装置を提供する。従来の装置より低温でも蒸着工程を行うことができ、前記グリッド電圧の印加により基板上に成長する物質の構造的特徴を調節でき、前記グリッドの位置及び傾斜を調節するための位置調節部により成長する物質の特性も調節できる。該蒸着装置を用いた炭素ナノチューブの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 工程チャンバー；前記工程チャンバーの上部に形成され所定のガスを供給するためのガス供給部；前記工程チャンバーの底部に形成され基板を支持するための基板ホルダ部；前記ガス供給部により供給される所定のガスをプラズマに形成すべく前記ガス供給部と前記基板ホルダを両電極として高周波電圧を印加するための電源部；及び前記ガス供給部と前記基板ホルダとの間に配置され伝導性物質から成るグリッドを含むプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項2】 前記グリッドに直流またはRF電圧を印加するためのグリッド用電源供給部をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項3】 前記グリッドは複数の六角形孔が配列されたメッシュ状であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項4】 前記グリッドは複数の円形孔が配列されたメッシュ状であることを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項5】 前記グリッドは前記ガス供給部及び前記基板ホルダから一定間隔で離隔され平行配置されていることを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項6】 前記グリッドを前記ガス供給部及び前記基板ホルダの間で上下移動させるための第1位置調節部をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項7】 前記グリッドが前記ガス供給部の下端面または前記基板ホルダの上端面と成す角を調節するための第2位置調節部をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ化学気相蒸着装置。

【請求項8】 基板上に触媒金属膜を形成する段階；ガス供給部と基板ホルダとを高周波電圧が印加されるための両電極とし、前記ガス供給部と基板ホルダとの間の空間に伝導性物質から成るグリッドが配置されたプラズマ化学気相蒸着装置の基板ホルダ上に前記基板を配置する段階；前記ガス供給部からプラズマ処理ガスを供給して前記触媒金属膜上に触媒微粒子を形成する段階；及び前記ガス供給部から炭素ソースガスを供給して前記触媒微粒子上に炭素ナノチューブを合成する段階を含む炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項9】 前記基板はガラスまたはシリコンから成ることを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項10】 前記触媒金属膜はニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)またはこれらの合金から成ることを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項11】 前記触媒金属膜は20～200nmの厚さに形成することを特徴とする請求項8記載の炭素ナノ

チューブの製造方法。

【請求項12】 前記基板上に触媒金属膜を形成する段階は、前記基板上にバッファ金属膜を形成する段階と、前記バッファ金属膜上に触媒金属膜を形成する段階とで成ることを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項13】 前記バッファ金属膜は10～200nmの厚さに形成されることを特徴とする請求項12記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項14】 前記バッファ金属膜はクローム(Cr)、タンタル(Ta)またはチタン(Ti)から成ることを特徴とする請求項12記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項15】 前記グリッドは複数の六角形孔が配列されたメッシュ状であることを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項16】 前記グリッドは複数の円形孔が配列されたメッシュ状であることを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項17】 前記炭素ナノチューブを合成する段階は、前記グリッドに所定の電圧を印加する段階をさらに含む請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項18】 前記グリッドに印加される所定の電圧は負の直流電圧であることを特徴とする請求項17記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項19】 前記炭素ナノチューブを合成する段階は、約300～550℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項20】 前記炭素ナノチューブを合成する前に、前記グリッドの前記ガス供給部及び前記基板ホルダの間における上下位置を調節する段階をさらに含むことを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項21】 前記炭素ナノチューブを合成する前に、前記グリッドと前記ガス供給部の下端面または前記基板ホルダの上端面とが成す角を変更させべく前記グリッドの配置傾斜を調節する段階をさらに含むことを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項22】 前記炭素ナノチューブを合成する段階とin-situにより合成された炭素ナノチューブを精製する段階とをさらに含むことを特徴とする請求項8記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマ化学気相蒸着装置とこれを用いた炭素ナノチューブの製造方法に関する。さらに詳しくは、とりわけ低温において蒸着工程が可能なようにグリッドを具備したプラズマ化学気相蒸着装置とこれを用いた炭素ナノチューブの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素ナノチューブは論文「Helical Micro tubes of Graphitic Carbon」(NATURE, Vol. 354, pp 56-58, 7 Nov(1991). Sumio Iijima)に初めて紹介された。同論文によると、炭素ナノチューブは黒鉛棒の間にアーク放電(Arc discharge)により炭素ナノチューブを含む物質(炭素ナノチューブ、約15%含有)を生成できるとの記載がある。

【0003】かかる炭素ナノチューブは、1つの炭素原子が3つの他炭素原子と結合され形成する六角形の蜂の巣模様の構造が丸くめくれてチューブ形態となる。即ち、チューブのような構造を有し、その直径は数ないし数十ナノメートル位である。かかる炭素ナノチューブはチューブ形態にめくれた角度またはチューブ直径に応じて、金属のような電気的導体特性または半導体特性を選択的に有することができる。また、かかる炭素ナノチューブは、機械的、電気的、化学的特性に優れ電界放出素子(Field Emission Display)、水素貯蔵容器、2次電池の電極などへの多様な応用が可能であり、テラ級半導体素子に応用できる物質として期待される。

【0004】しかし、前記論文におけるアーク放電による炭素ナノチューブの製造方法は、全体の生成物質に対する炭素ナノチューブの含有率(約15%)が低く精製過程が複雑な為、実際に産業上適用が不可能であるとの問題があった。

【0005】これを多少解決する方案として、Michiko Kusunokiらの論文「Epitaxial Carbon Nanotube Film Self-Organized by Sublimation Decomposition of Silicon Carbide」(Appl. Phys. Lett. Vol. 71, pp2620, 1997)は、レーザーを黒鉛や炭化珪素に照射し、高温(黒鉛は1200℃以上、炭化珪素は1600～1700℃)において炭素ナノチューブを生成するための新たな方法を提示している。しかし、この方法も同じく生成物質の精製過程を必要とし、基板に成長させる方式としては適していないばかりでなく、前記アーク放電を用いた炭素ナノチューブの製造方法のように工程自体が1000℃の高温で行われる為、実際産業上応用できないとの問題があった。

【0006】これと異なり、産業上の利用を考慮して所定の基板上に炭素ナノチューブを成長させる方法として、論文「Large Scale Synthesis of Aligned Carbon」(W. Z. Li他多数、Science, Vol. 274, pp1701-17036, Dec. (1996), 1701)には、炭化水素系ガスを化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition)により熱分解させ炭素ナノチューブを製造する方法が記載されている。このような方法は炭素ナノチューブを基板上に整列して成長させられ、アーク放電法やレーザー蒸着法に比して低温成長を可能にするが、基板の温度が下がるにつれて成長する炭素ナノチューブの垂直配向性が不良になる問題があり基板の温度を約600℃以上に上げることが必要

となる。

【0007】結局、工程温度の制約を受けるガラス基板では、良質の炭素ナノチューブを製造できずFEDのような素子には適用できない限界があった。

【0008】近來、韓国特許出願第29583号(発明の名称：プラズマ化学気相蒸着方法を用いた炭素ナノチューブの合成方法、2000年5月31日出願)は、プラズマ強化化学気相蒸着法(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)を用いた炭素ナノチューブの合成方法を提供する。前記出願によると、RFプラズマを用いてソースガスを分解する方式により炭素ナノチューブを成長させる方法であるが、実質的に600℃以下で具現されず、低温成長に適した方法でないものと知られている。

【0009】さらに、異なる従来の方法として、ホットフィラメント(Hot filament)を用いたプラズマ化学気相蒸着方法(Z. F. Ren, Science, Vol. 282, pp1105, 1998)、高密度(ECR)プラズマを用いた化学気相蒸着方法(韓国特許出願第19559号、2000年4月14日出願)、マイクロウェーブ(microwave)プラズマ化学気相蒸着方法(L. C. Qin, Applied physics letters, Vol. 72, pp 3437, 1998)などを用いた炭素ナノチューブの合成方法も開発されている。

【0010】前記方法を見ると、一般のRFプラズマ化学気相蒸着方法では基板温度がほぼ熱化学気相蒸着方法における温度である600℃ほどで炭素ナノチューブの成長が行われるのでホットフィラメントを用いたプラズマ化学気相蒸着方法(PECVD)、高密度(ECR)プラズマ化学気相蒸着方法、マイクロウェーブ化学気相蒸着方法などの方法が開発された。かかる方法も蒸着時基板を加熱するヒーターの温度は下げられるが、実質的に他の原因から基板の温度は600℃より高まるとの問題がある。

【0011】即ち、ホットフィラメントプラズマ化学気相蒸着法の場合はフィラメントから放出される熱電子により基板が実質的に加熱され、マイクロウェーブ化学気相蒸着方法はプラズマ自体の温度により基板が600℃以上に加熱され熱化学気相蒸着方法と同じ問題が未だ残り、高密度プラズマ化学気相蒸着法も同様600℃以下の基板温度においては成長し難いことが知られている。また、前記方法は前記工程温度を許容範囲中でできる限り低く設定すればするほど、合成される炭素ナノチューブの垂直配向も不良になる問題がある。

【0012】前記説明のように、最近開発された炭素ナノチューブの製造方法でも実用化できる水準の炭素ナノチューブを製造するためには少なくとも600℃以上の温度を保たねばならず、それ以下の工程温度では炭素ナノチューブの特性が低下するしかない限界があった。

【0013】したがって、当技術分野においては約600℃以下の低温工程でも基板上に成長した炭素ナノチュ

ープの特性を向上できる装置または炭素ナノチューブの製造方法が強く要望される。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記課題を解決すべく案出されたものであり、その目的は基板上に炭素ナノチューブを約600℃以下の低温において成長させ、ひいては成長した炭素ナノチューブの垂直配向性を向上させると共にその直径と長さを調節できるプラズマ化学気相蒸着装置を提供するにある。本発明のさらに他の目的は前記装置を用いて炭素ナノチューブの製造方法を提供するにある。

【0015】

【特許文献1】韓国特許出願第29583号明細書

【特許文献2】韓国特許出願第19559号明細書

【非特許文献1】Sumio Iijima, Helical Microtubes of Graphitic Carbon, "NATURE", 7 Nov(1991), Vol. 354, pp 56-58.

【非特許文献2】Michiko Kusunokiら, Epitaxial Carbon Nanotube Film Self-Organized by Sublimation Decomposition of Silicon Carbide, "Appl. Phys. Lett.", 1997. Vol. 71, pp2620.

【非特許文献3】W. Z. Li他多数, Large Scale Synthesis of Aligned Carbon, "Science", Dec. 6. 1996. Vol. 1. 274, pp1701-1703.

【非特許文献4】Z. F. Ren, "Science", 1998, Vol. 282, pp1105.

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、工程チャンパーと、前記工程チャンパーの上部に設けられ所定のガスを供給するためのガス供給部と、前記工程チャンパーの底部に設けられ基板を支持するための基板ホルダと、前記ガス供給部から供給される所定の処理ガスをプラズマに形成すべく前記ガス供給部と前記基板ホルダを両電極として高周波電圧を印加するための電源供給部と、前記ガス供給部と前記基板ホルダとの間に配置された伝導性物質から成るグリッド(grid)とを含むプラズマ化学気相蒸着装置を提供する。

【0017】さらに、本発明の一実施形態においては、前記グリッドに直流またはRF電圧を印加するためのグリッド用電源供給部をさらに含むことができ、とりわけ前記グリッドは複数の六角形孔または複数の円形孔から成るメッシュ状に形成することができる。

【0018】そして、前記グリッドは前記ガス供給部及び前記基板ホルダから一定間隔ほど離隔され平行に配置されることができ、本発明によるプラズマ化学気相蒸着装置は前記グリッドの位置を移動させるために第1及び第2位置調節部を選択的に含むことができる。前記第1位置調節部は前記ガス供給部及び前記基板ホルダの間で前記グリッドと前記ガス供給部との間隔及び前記グリッドと基板ホルダとの間隔を調整する役目を働き、前記第

2位置調節部は前記ガス供給部の下端面または前記基板ホルダの上端面と成す角を調節する役目を司る。

【0019】さらに、本発明は、グリッドが装着された前記プラズマ化学気相蒸着装置を用いた新たな炭素ナノチューブの製造方法も提供する。本発明の炭素ナノチューブの製造方法は、基板上に触媒金属膜を形成する段階と、ガス供給部と基板ホルダを高周波電圧が印加されるための両電極とし、前記ガス供給部と基板ホルダとの間の空間にグリッドを配置したプラズマ化学気相蒸着装置の基板ホルダ上に前記基板を配置する段階と、前記ガス供給部から蝕刻ガスを供給して前記触媒金属膜上に触媒微粒子を形成する段階と、前記ガス供給部から炭素ソースガスを供給して前記触媒微粒子上に炭素ナノチューブを合成する段階とから成る。かかる本発明の炭素ナノチューブ合成方法は、約300～550℃の低い温度範囲で行うことができる。

【0020】さらに、本発明の一実施形態において、前記基板上に触媒金属膜を形成する段階は、前記基板上にバッファ金属膜を形成する段階と前記バッファ金属膜上に触媒金属膜を形成する段階とで成ることができる。

【0021】さらに、前記炭素ナノチューブを製造する際、前記グリッドに所定の電圧を印加することにより炭素ナノチューブの垂直配向性を向上させられる。前記電圧には負の電圧を印加することが垂直配向性への影響に好ましく、約-1000V以下の負の電圧を印加することが実際の適用面からより好ましい。また、前記炭素ナノチューブを合成する前に、前記グリッドを前記ガス供給部及び前記基板ホルダの間で上下位置を調節したり、前記グリッドと前記ガス供給部の下端面または前記基板ホルダの上端面とが成す角が変更されるよう前記グリッドの配置傾斜を調節することにより基板上に合成された炭素ナノチューブの垂直配向性はもちろん、その直径と長さをも制御することができる。さらに、本発明は、前記炭素ナノチューブを合成する段階と *in-situ* で前記合成された炭素ナノチューブを精製することにより炭素ナノチューブの純度を高めることができる。

【0022】以下、図面に基づき、本発明によるプラズマ化学気相蒸着装置の実施形態を詳細に説明する。

【0023】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施形態によるプラズマ化学気相蒸着装置を示す概略図である。図1によると、前記プラズマ化学気相蒸着装置はプラズマを発生させ特定物質を蒸着するための工程チャンパー10を具備する。前記工程チャンパー10内の上部には所定のガスを供給するためのガス供給部12が装着され、前記工程チャンパー10内の下部には基板44を配置するための基板ホルダ14が装着される。前記工程チャンパーの側面には蒸着工程を肉眼で確認できるよう覗き窓(図示せず)をさらに設けてもよい。また、前記プラズマ化学気相蒸着装置は、RF(Radio Frequency)電源部19

を具備する。前記RF電源部19は前記ガス供給部12と前記基板ホルダ14を夫々上、下部電極としてRF電圧を印加し、前記ガス供給部12から供給されるガスをプラズマ状態で発生させる。前記工程チャンバー10の底部には排出部を具備し処理されたガスを工程チャンバー外部へ排出する役目を果たす。

【0024】様々な形態の排出部を構成できるが、本実施形態においては遮蔽弁32、ターボ分子ポンプ34、ロータリーポンプ36、及びスクラップ38で成る排出部を採用する。一方、前記プラズマ化学気相蒸着装置は前記基板ホルダ14に設けられ抵抗から成る基板発熱体15を用いり基板20の温度を適正温度に加熱させる。ここで、適正温度とは基板上に蒸着される物質が所望の構造に成長される基板状態を用意するための温度を意味する。

【0025】例えば、炭素ナノチューブ合成工程の場合、従来のプラズマ化学気相蒸着装置では通常600℃以上の基板温度または工程温度を保たねばならなかった。このように、基板を適正温度に保たねばならないプラズマ蒸着工程においては基板材料に対する制約が多くならずを得なかった。したがって、当技術分野においては、できる限り基板温度を下げながら、炭素ナノチューブと同じ物質を所望の特性に成長させられるプラズマ化学気相蒸着装置を開発することが重要な課題として取り上げられてきた。

【0026】本発明者は繰り返し実験を行った結果に基づいて、図2、図3及び図4のように、上部電極のガス供給部12と下部電極の基板ホルダ14との間にグリッド(grid)16を配置して工程チャンバー10内で反応微粒子の数を増加させることにより、基板20に対してより低温でもプラズマ蒸着工程が行えることを知見した。

【0027】この原理についてより詳しく説明すると、ガス供給部と基板ホルダとの間に発生するプラズマは反応ガスの陽イオンと電子とにイオン化する際、伝導性物質のグリッドを介して接地されたプラズマ気相蒸着装置に電子が抜け出すので、成長に直接関与する反応微粒子である陽イオンが相対的に増加することになる。こうして物質を成長させるのに大きな効果を奏することと分析される。また、グリッドに電圧が印加される際ガス供給部と基板ホルダとの間で発生するプラズマがグリッドのメッシュ構造を通過しながら局所的なプラズマをさらに発生させ、こうした現象が垂直配向性に好ましい影響を与えるものと推定される。

【0028】一般に、当技術分野において用いられるグリッド(grid)とは、陽極と陰極との間に配置された格子状またはメッシュ状の電極のことをいい、通常SUS(ステンレス合金)から成ることができる。グリッドは真空管などに主に用いられ単に電子流通路の電気場を調節する役目を果たすものと知れているが、前記説明したように、本発明者は通常のRFプラズマ化学気相装置の両

極間にグリッド16を挟ませることにより工程チャンバー10内の反応微粒子の相対的な数を増加できることを発見した。

【0029】このことは、グリッドを挿入したプラズマ化学気相装置を用いた炭素ナノチューブ製造工程において、300℃～550℃の低い工程温度条件で特性の優れた炭素ナノチューブを成長させられることから確認された。とりわけ、350℃～550℃においてはより優れた炭素ナノチューブを成長させることができた。さらに、図1によると、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置はグリッド16に電源を供給するためのグリッド用電源部29をさらに装着することができる。プラズマ蒸着工程において前記グリッド16に極性を有する直流またはRF電圧を印加することにより基板20上に蒸着される物質の構造及びその整列状態を調節することができる。とりわけ、炭素ナノチューブの製造工程において、グリッドに負の電圧を印加することにより炭素ナノチューブの垂直配向性を向上すると共に、その直径と長さを適切に調節して炭素ナノチューブの成長を制御できる利点がある。

【0030】さらに、本発明の他実施形態においては、グリッドの垂直移動のための第1位置調節部24とグリッドの傾斜調整のための第2位置調節部26をさらに装着することができる。前記第1位置調節部24は前記ガス供給部12及び前記基板ホルダ14の間で前記グリッド16を上下移動させて相互の間隔を調整する作動をし、前記第2位置調節部26はグリッド16の傾斜を調整して前記ガス供給部12の下端面または前記基板ホルダ14の上端面とグリッド16面とが成す角を調節する作動をする。使用者の必要に応じて、前記グリッド16の位置及び傾斜を調節するよう第1及び第2位置調節部24、26を選択的に装着することができる。

【0031】したがって、本実施形態においては、第1位置調節部24を用いてグリッド16と基板ホルダ14との間隔及びグリッド16とガス供給部12との間隔を調節することができる。この際、従来の方式により基板ホルダ14をさらに上下移動させ両間隔を全て広くまたは狭く調節してもよい。かかる方式により、炭素炭素ナノチューブの垂直配向性をより効率的に制御できる。例えば、図13及び図14は夫々異なる間隔で製造された炭素ナノチューブのSEM写真であるが、図13はグリッド16と基板ホルダ14との間隔及びグリッド16とガス供給部12との間隔を夫々1.5cmに設定し、図14は夫々3cm、2cmに設定して製造したものである。図13および14によると、図13の炭素ナノチューブより図14の炭素ナノチューブが垂直配向性に優れ長く成長することが判る。これは、間隔が広くなるにつれて、プラズマエッチング効果が減少しプラズマの平均自由経路が大きくなることにより、基板上における反応微粒子の時間的な遅延効果が生じるためである。

【0032】さらに、前記第2位置調節部26はガス供給部12の下端面及び基板ホルダ14の上端面夫々に平行に配置されたグリッド16の傾斜を調節して炭素ナノチューブの配向角を調節できる。これは炭素ナノチューブの配向角はグリッド16の面と垂直を成すためである。かかる炭素ナノチューブの配向角の調節はグリッド16に高い電圧が印加されるほどその効果も増加する。このように、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置は、グリッドに印加される電圧を調節したりグリッドの位置及び傾斜を調節することにより製造工程前または製造工程中成長する炭素ナノチューブの特性を制御することができる。かかる作動は従来の装置においては期待できなかった機能である。

【0033】前記説明したように、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置はプラズマを生成すべく電圧を供給するのに用いる両極の間にグリッドを装着することを基本的特徴とする。これにより、低温工程が可能となり基板物質選択の幅が広まるばかりでなく、前記グリッドに所定の電圧を供給して基板上に成長する物質の構造及びその整列状態を適切に調節できるようになる。

【0034】したがって、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置は炭素ナノチューブ製造工程への適用に大変好ましい。即ち、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置は約300℃ないし約550℃程の低い温度条件において炭素ナノチューブ合成工程が行えるので、ガラスを基板に用いて電界放出素子を製造することができる。さらに、炭素ナノチューブは垂直配向性及びその直径と長さに応じて特性が異なるので、合成工程においてグリッドに印加される電圧を利用して所望の特性の炭素ナノチューブを得ることができる。本発明は様々な形態のグリッドを用いることができ、その形状により限定されるものではない。但し、本発明において採用したグリッドは格子状または網状に形成された複数の孔が規則的に配列されたものであることが好ましい。これは反応微粒子の増加または電圧印加の際配向性による影響が基板全体に均一な条件となるようにするためである。

【0035】本発明に好ましい形態で採用可能なグリッドは図2ないし図4に例示する。図2は六角形の孔が配列された円形の網状グリッドで、図3は円形孔を規則的に分布させた円形の網状グリッドである。図4は格子状のグリッドで孔の形態が各格子により四角形状となっている。かかる形態他にも様々な形態のグリッドを採用できることは当業者にとって自明である。さらに、本発明は前記プラズマ化学気相蒸着の原理を利用して新たな炭素ナノチューブ合成方法を提供する。先に説明したように、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置は炭素ナノチューブを製造する工程に大変有用である。

【0036】本発明の炭素ナノチューブ製造方法は、基板上に触媒金属膜を形成する第1段階と、グリッドを設けたプラズマ化学気相蒸着装置の基板ホルダに前記基板

を配置する第2段階と、前記ガス供給部からプラズマ処理ガスを供給して前記触媒金属膜上に触媒微粒子を形成する第3段階と、前記ガス供給部から炭素ソースガスを供給して前記触媒微粒子上に炭素ナノチューブを合成する第4段階とから成る。

【0037】以下、本発明の好ましい実施例による炭素ナノチューブの製造方法を詳細に説明する。図5は前記第1段階で得た触媒金属膜の形成された基板の好ましき例を図示する。図5によると、先ず、前記基板40上にバッファ層42を形成する。前記バッファ層42はその厚さと粒子の大きさを利用してバッファ層42上に形成される触媒金属膜44の表面を均一に制御し、触媒金属と基板との付着力を強化する役を担う。ここで、バッファ層42はクローム(Cr)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)などから選択された物質であることができる。次いで、前記バッファ層42上に触媒金属膜44を形成する。前記触媒金属膜44はニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)またはその合金から形成することができる。この他にも異なる遷移金属が選択され得ることは当業者にとって自明である。続いて、第2段階においては、前記触媒金属膜の形成された基板をグリッドが設けられたプラズマ化学気相蒸着装置の基板ホルダに配置する。ここで用いられるプラズマ化学気相蒸着装置は、本発明のRF電源を提供するための上部電極及び下部電極の間の空間に配置されたグリッドを具備したプラズマ化学気相蒸着装置のことをいう。例えば、本段階においては、図2～図4のプラズマ化学気相蒸着装置を用いることができる。

【0038】前記基板を前記基板ホルダ上に配置する第2段階が完了すると、触媒金属膜に対するプラズマ処理のため第3段階工程を実行する。プラズマ処理工程は、触媒金属膜表面に炭素ナノチューブが形成されるのに適合するよう触媒微粒子を形成する。この際、プラズマ処理のためのガスとしてアンモニアまたは水素ガスを使用でき、ヘリウムなどの不活性ガスを添加してプラズマ処理をより活性にさせてもよい。かかる工程条件として、工程チャンパー内部は温度300～550℃、圧力0.1～数十トル(torr)で保ちながら、アンモニアガスまたは水素ガスを数十ないし数百sccmの流量で供給し、RF電力は約200～300Wで1～30分間印加することが好ましい。

【0039】図6ないし7はプラズマ処理前と処理後の触媒金属膜表面を示す。図6の表面状態と異なり、図7はプラズマで処理され炭素ナノチューブ合成に適し微細なグレインから成る触媒微粒子となった。

【0040】次いで、第4段階は前記第3段階から得た触媒金属膜の表面に炭素ナノチューブを合成する段階である。第4段階においては、触媒微粒子形成のためのアンモニアまたは水素ガスを除去してから炭素ソースガスを供給し、RF電圧を印加することにより炭素ナノチュ

ープを合成するようになる。前記炭素ソースガスにはアセチレンガス、メタンガス、プロパンガスまたはエチレンガスを使用でき、一般に数十ないし数百sccmのガスを供給する。ここで、炭素ナノチューブの成長を活性化させべく所定量の水素ガスとアンモニアガスを供給することが好ましい。工程チャンパー内は300～550℃の温度と数百mtorr～10 torr範囲の圧力とし、プラズマ形成のために供給する電力は20～600Wで印加する。前記炭素ナノチューブが550℃以下の低温でも成長可能なものはRF電圧が供給される上部及び下部電極の間に配置されたグリッドの影響によるものである。前記グリッドを除去した場合の炭素ナノチューブ製造実験においては、同一条件を施しても550℃以下の温度で炭素ナノチューブが形成されなかった。

【0041】これは先に説明したとおり、グリッドにより反応微粒子である陽イオンの量が相対的に増加したためである。もちろん、本発明の炭素ナノチューブの製造方法に用いるグリッドには図2ないし4に例示するように多様な形態が在り得る。

【0042】図8及び9は、本発明の炭素ナノチューブ合成方法により、400℃で製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡(SEM)で撮影した平面写真と垂直断面写真である。図8によると、複数の炭素ナノチューブが直径約50nmで形成されており、図9によると、炭素ナノチューブの整列状態が大変優秀なことが分かる。

【0043】図10及び11は前記炭素ナノチューブを透視電子顕微鏡(TEM)で撮影した写真である。図10は炭素ナノチューブの平面構造を示し、図11はその炭素ナノチューブを高倍率に拡大して撮影した写真である。図11によると、中央が空洞になるチューブ構造として多数の壁を有す多重壁を具備した炭素ナノチューブが見られる。

【0044】図12は本実施例により製造された炭素ナノチューブのラマン分光法によるスペクトルを示す。横軸は波数(wave number)、縦軸は強度を示す。炭素ナノチューブに固有な特性である 1590 cm^{-1} においてピーク値を示している。さらに、本発明の異なる実施例による炭素ナノチューブの合成方法は、前記炭素ナノチューブを合成する第4段階において前記グリッドに所定の電圧を印加することにより垂直配向性を向上できるばかりでなく、炭素ナノチューブの直径と長さを調節することもできる。

【0045】先に説明したように、グリッドは基板と相対的に近く配置され、グリッドに印加された電圧の大きさに応じて成長する炭素ナノチューブの構造に影響が及ぼされる。

【0046】このことを実験で確認すべく、同じ厚さの触媒金属膜が形成され7つの基板を用意し、本実施例においては前記7つの基板を上部電極(またはガス供給部)

と下部電極(または基板ホルダ)との間にグリッドが設けられたプラズマ化学気相蒸着装置の基板ホルダ上に配置した。この際、基板ホルダ及びグリッドの位置を調節してグリッドと基板ホルダ及びグリッドとガス供給部との間隔を夫々3cm、2cmとさせた。次に前記7つの触媒金属膜が形成された基板を同一条件によりプラズマ処理した。

【0047】即ち、アンモニアガスを流量40sccmで供給し電力30Wを印加して5分間プラズマ処理することにより触媒微粒子を形成した。続いて、アンモニアガスを炭素ソースガスのアセチレンガス及び水素ガスで代替し、その流量を夫々5sccm及び20sccmとし電力200Wを印加する同一条件で7つの基板上に炭素ナノチューブを形成した。

【0048】但し、炭素ナノチューブを成長させる条件中グリッドに印加される電圧の種類と大きさを夫々異ならせた。即ち、一実施例は電圧を印加せずに(0V)製造し、他の3つの実施例は直流電圧を-50V、-70V、及び-100Vと異ならせて製造し、さらに他の3つの実施例はRF電圧を50V、100V、150Vと夫々異ならせて製造した。その結果、各基板上に形成された炭素ナノチューブの構造を走査電子顕微鏡により撮影した。

【0049】図15ないし21は夫々グリッド印加電圧に応じた炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡(SEM)で撮影した写真である。図15は0V電圧を印加した場合で、その垂直配向性が図16のように-50V電圧を印加した場合より多少劣るのが見られる。炭素ナノチューブの垂直配向性は、図17(印加電圧:-70V)においてより優れ成長長さも大きくなることが判る。また、図18(印加電圧:-100V)において最も優れた垂直配向性が見られる。即ち、印加電圧の大きさを増加させることにより、グリッドに取込まれる反応微粒子の量が増加して炭素ナノチューブの垂直配向性が優れ、単位当たりの密度が高くなることが見取られた。また、グリッドにRF電圧(AC電圧の特性)を印加する際にも、相対的に直流電圧でよりは特性が劣るが、図19(50V印加)よりは図20(100V印加)でより優れた特性を示し、最も高いRF電圧(150V)を印加する場合に最良の特性を呈した。このように、RF電圧でもその印加電圧を増加させるにつれて直流電圧と同様な傾向を示した。

【0050】以上に説明した本発明は前述の実施形態及び添付の図面により限定されるものではなく、添付の請求範囲により限定される。したがって、請求範囲に記載された本発明の技術的思想を外れない範囲内において多様な形態の置換、変形、及び変更が可能であることは当技術分野において通常の知識を有する者にとっては明らかである。

【0051】

【発明の効果】 上述のように、本発明によるプラズマ化

学気相蒸着装置は、上部電極のガス供給部と下部電極の基板ホルダとの間にグリッドを配置して工程チャンバー内の電気場を変化させ反応微粒子の相対的な数を増加させることにより低温でも蒸着工程を行える。さらに、前記グリッドに電圧を印加することにより基板上に成長する物質の構造的特徴を調節することができ、前記グリッドの位置及び傾斜を調節するための位置調節部を用いてグリッド印加電圧の影響を調節すると共に基板上に成長する物質構造の配向角を調節することができる。とりわけ、本発明のプラズマ化学気相蒸着装置は炭素ナノチューブの製造方法に適用されるものとして大変好ましい。

【0052】本発明のプラズマ化学気相蒸着装置を用いた炭素ナノチューブの製造方法によると、炭素ナノチューブを約300～550℃の低温でも成長させられ、グリッドに電圧を印加することにより炭素ナノチューブの直径と長さ及びその配向角を向上させられる。ひいては、グリッドの位置及び傾斜角を調節してグリッド印加電圧の影響と配向角を調節することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態におけるプラズマ化学気相蒸着装置の概略図である。

【図2】 六角形の孔が配列された円形の網状グリッドを示す概略図である。

【図3】 円形孔を規則的に分布させた円形の網状グリッドを示す概略図である。

【図4】 格子状グリッドを示す概略図である。

【図5】 本発明の一実施例による炭素ナノチューブを製造するための基板を示す断面図である。

【図6】 プラズマ処理前の触媒金属膜の表面状態を原子力顕微鏡(Atomic Force Microscope)で撮影した写真である。

【図7】 プラズマ処理後の触媒金属膜の表面状態を原子力顕微鏡(Atomic Force Microscope)で撮影した写真である。

【図8】 本発明の一実施例により製造された炭素ナノチューブの平面を走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)で撮影した写真である。

【図9】 本発明の一実施例により製造された炭素ナノチューブの垂直断面を走査電子顕微鏡(Scanning Electr

on Microscope)で撮影した写真である。

【図10】 本発明の一実施例により製造された炭素ナノチューブを透視電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope)で撮影した写真である。

【図11】 図10の炭素ナノチューブを高倍率に拡大して撮影した写真である。

【図12】 本発明の一実施例により製造された炭素ナノチューブのラマン分光法によるスペクトルである。

【図13】 グリッドとの間隔が異なるよう製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図14】 グリッドとの間隔が異なるよう製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図15】 グリッド印加電圧0Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図16】 グリッド印加電圧-50Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図17】 グリッド印加電圧-70Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図18】 グリッド印加電圧-100Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図19】 RF印加電圧50Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

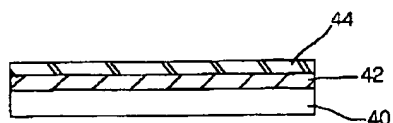
【図20】 RF印加電圧100Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

【図21】 RF印加電圧150Vで製造された炭素ナノチューブを走査電子顕微鏡で撮影した写真である。

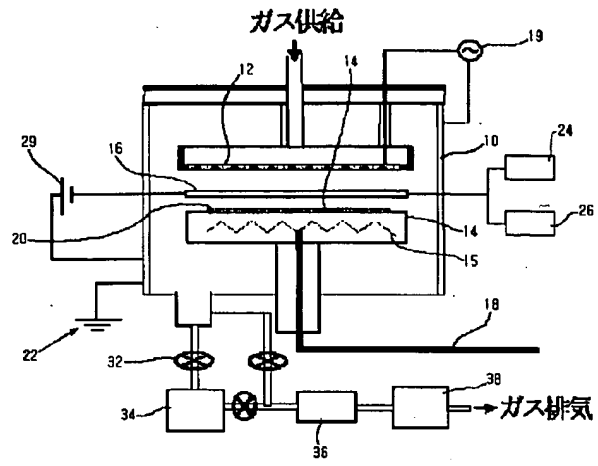
【符号の説明】

- 10 工程チャンバー
- 12 ガス供給部
- 14 基板ホルダ
- 15 基板発熱体
- 16 グリッド
- 19 RF電源部
- 29 グリッド用電源部

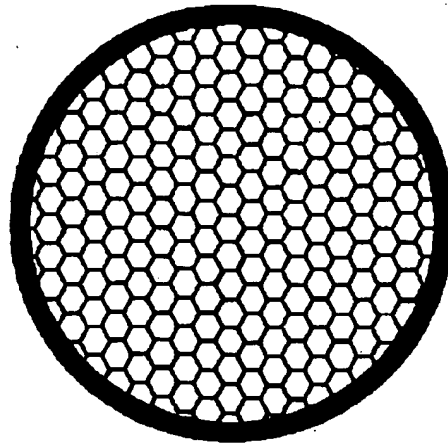
【図5】



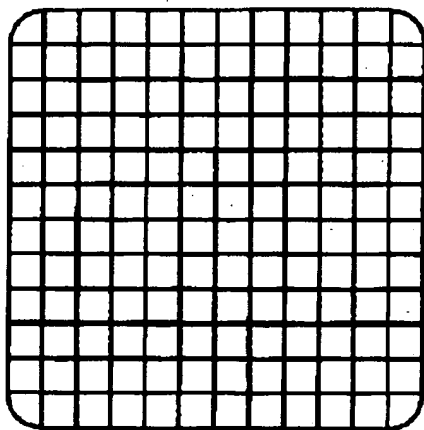
【図 1】



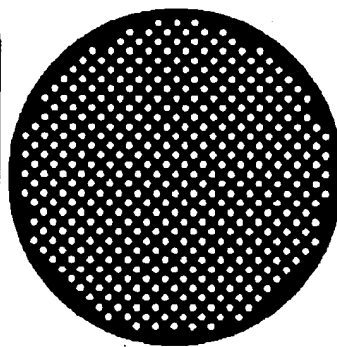
【図 2】



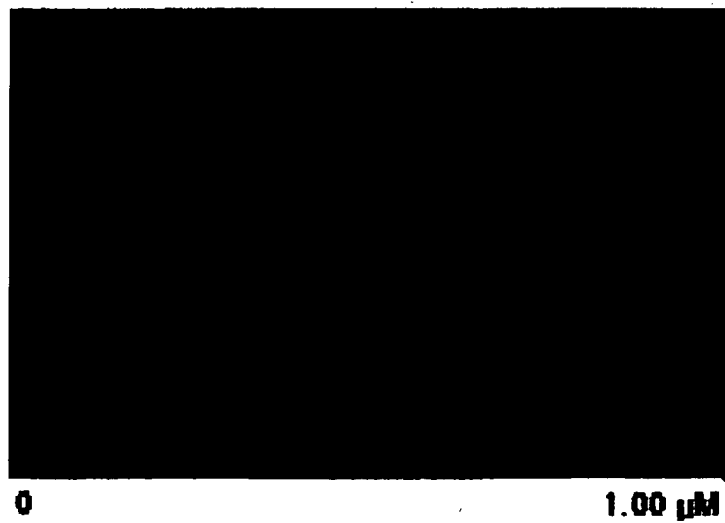
【図 3】



【図 4】



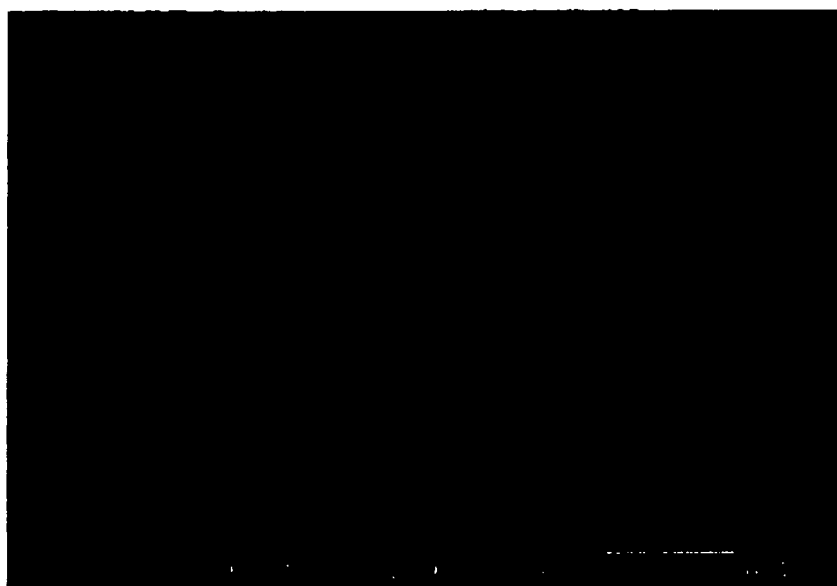
【図 6】



【図7】



【図8】



【图9】



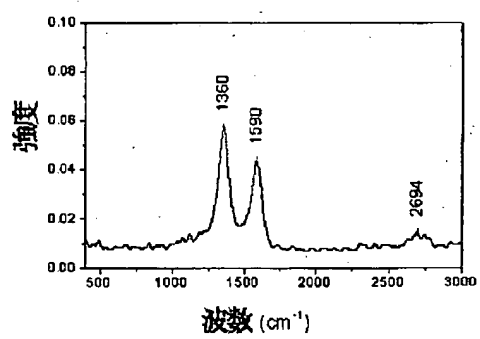
【图10】



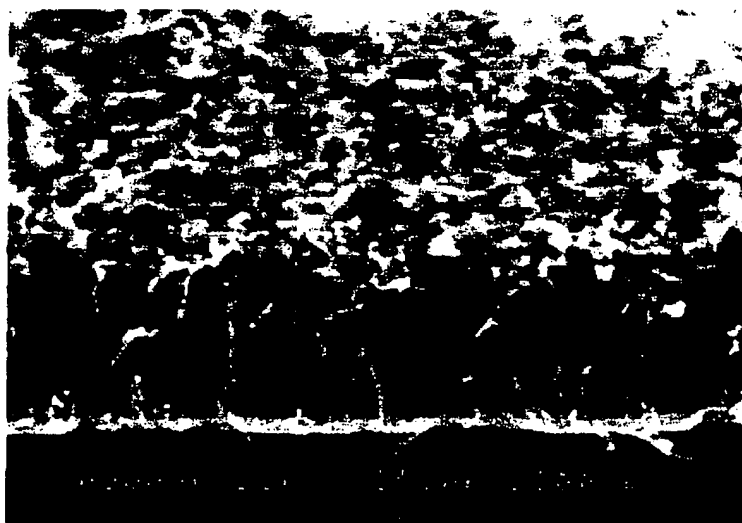
【图 1 1】



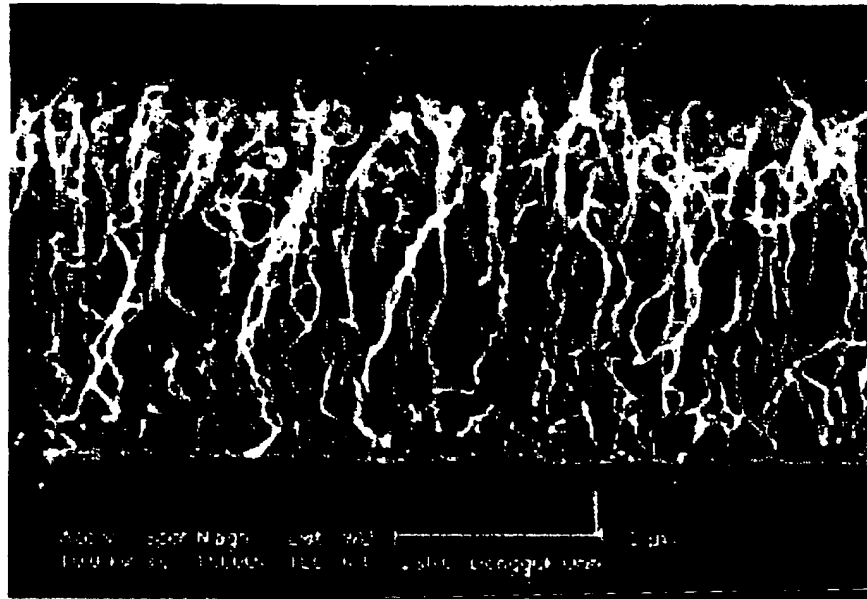
【图 1 2】



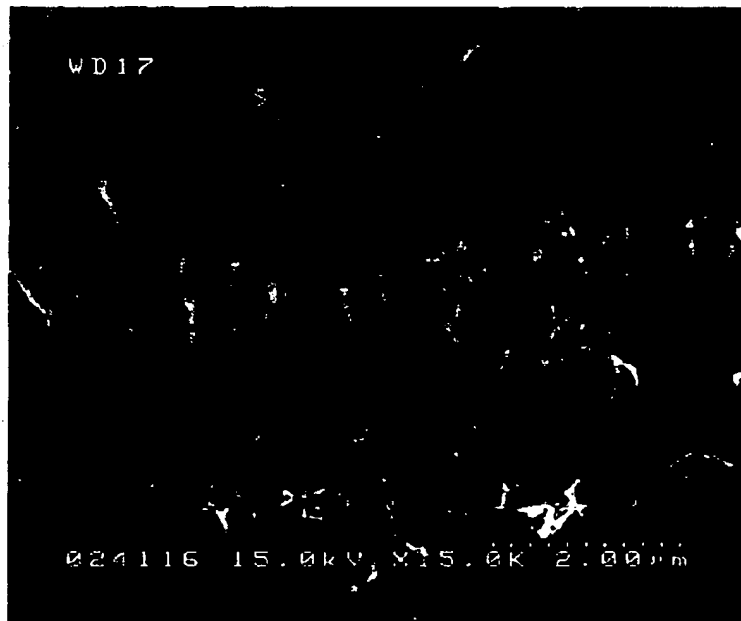
【图 1 3】



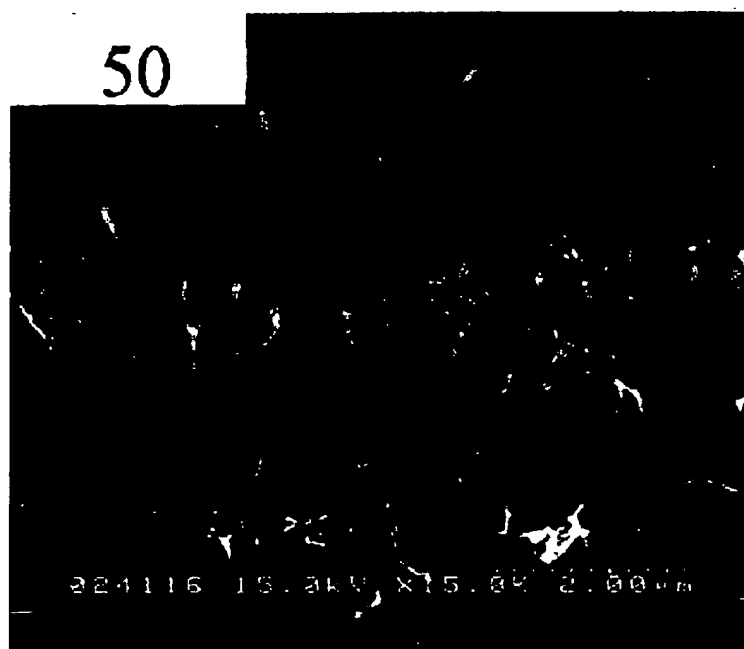
【図14】



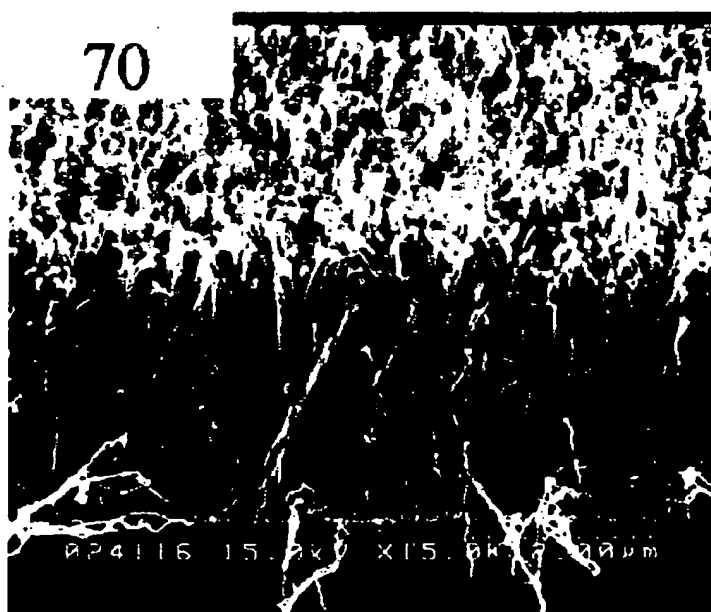
【図15】



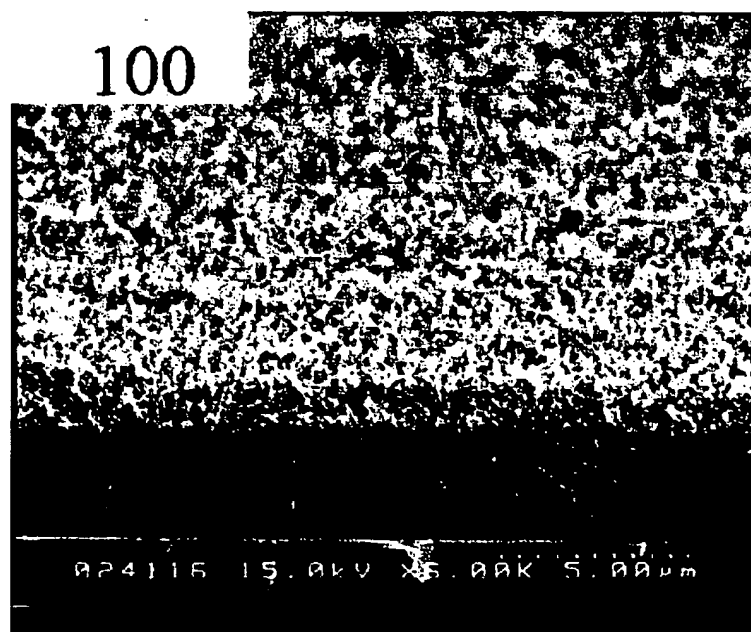
【図16】



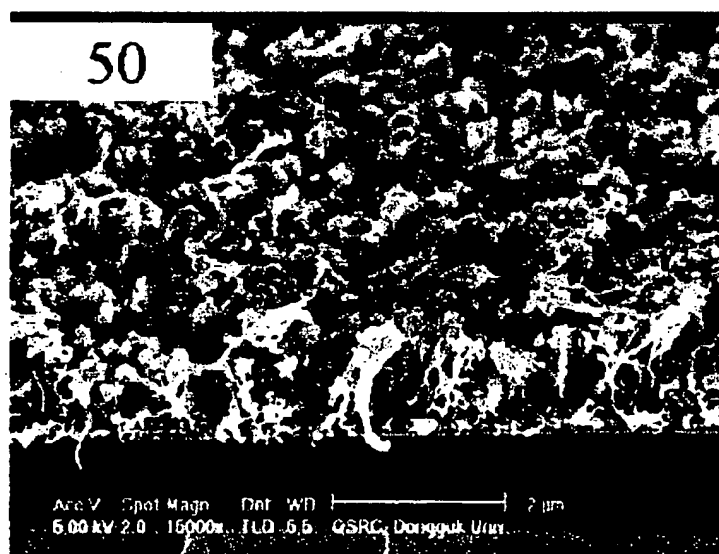
【図17】



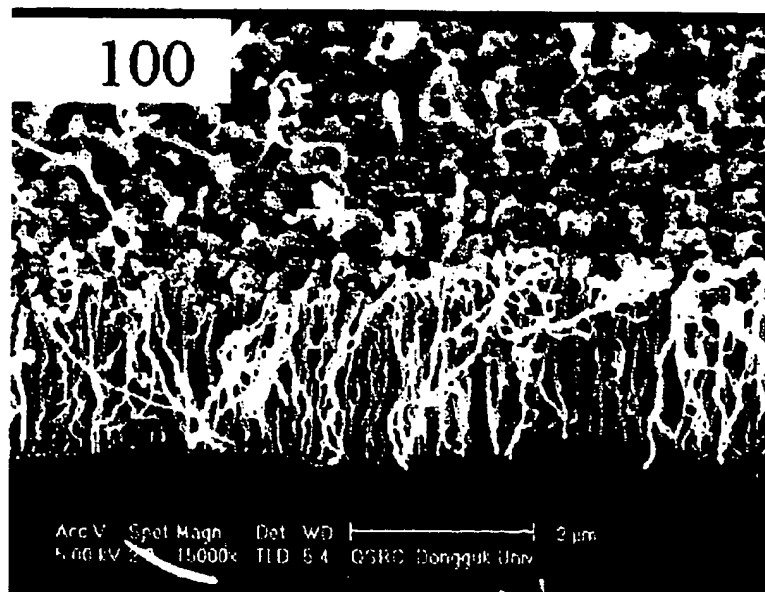
【図18】



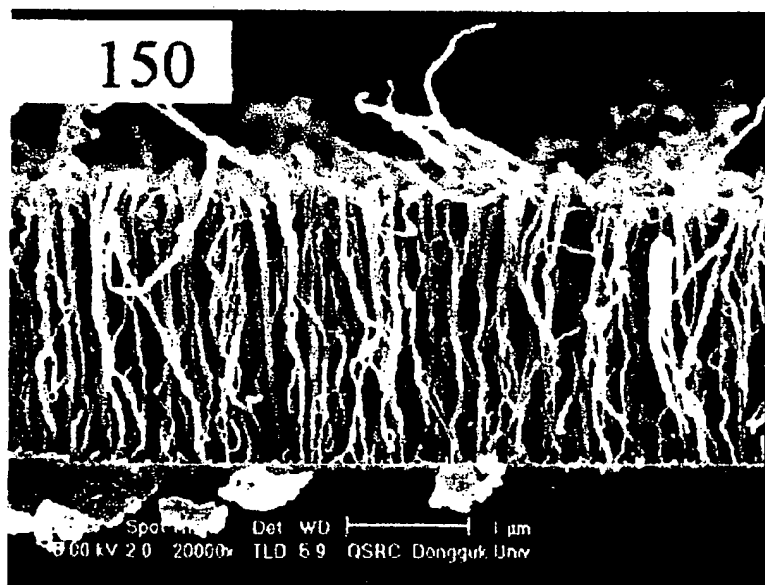
【図19】



【図20】



【図21】



フロントページの続き

(72)発明者 尹 亨育

大韓民国ソウル市江北區水蠟4洞563-7

アカデミービル301号

(72)発明者 姜 昊錫

大韓民国ソウル市城東區杏堂洞128-515

Fターム(参考) 4G146 AA11 BA12 BA48 BC09 BC16
BC25 BC27 BC32A BC33A
BC42 BC44 CB29 DA03 DA16
DA33 DA47
4K030 AA09 AA13 AA17 BA27 BB12
CA04 CA06 FA01 FA03 HA04
JA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.